

524923

Der' d PCT TO 15 FEB 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022611 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/36,
8/30, 8/32, B01J 39/20, 41/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008600

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2003 (02.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 601.8 16. August 2002 (16.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Lev-
erkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PODSZUN, Wolfgang
[DE/DE]; Roggendorfstrasse 55, 51061 Köln (DE). KLIP-
PER, Reinhold [DZ/DZ]; Geilenkircher Strasse 29, 50933
Köln (DE). CHERNYSHOV, Dmitry [RU/RU]; Polbina
Str. 20-57, 109548 Moscow (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MONODISPERSE GEL-TYPE ION EXCHANGERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONODISPERSEN GELFÖRMIGEN IONENAUSTAUS-
SCHERN(57) Abstract: The invention relates to a method for producing monodisperse gel-type ion exchangers with a particle size of between 5 and 500 μm . Said exchangers are obtained as follows: a) production of a non-cross linked monodisperse seed polymer with a particle size of between 0.5 and 20 μm by the radically initiated polymerisation of monoethylenically unsaturated compounds in the presence of a non-aqueous solvent, b) addition of an active monomer mixture containing styrene as the feed for said seed polymer; the monomer mixture is then left to swell into the seed and the product is polymerised at high temperature; optionally the steps involving the addition of the monomer mixture, the swelling process and polymerisation are repeated once or several times, the monomer mixture during the final addition containing between 2 and 50 wt. % of a cross linking agent and c) functionalisation of the polymer using a sulphonating agent either into cation exchangers, or by amidomethylation with a subsequent hydrolysis, or chloromethylation with subsequent amination into anion exchangers.(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 - 500 μm erhältlich durch a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels, b) Zusetzen eines aktiven styrolhaltigen Monomergemisches als Feed zu diesem Saatpolymerisat, Einquellen lassen des Monomergemisches in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholen der Schritte der Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und c) Funktionalisierung mittels eines Sulfonierungsmittels entweder zu Kationenaustauschern bzw. durch Amidomethylierung mit anschließender Hydrolyse zu Anionenaustauschern oder Chlormethylierung mit nachfolgender Aminierung.

WO 2004/022611 A1



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 – 500 µm.

Ionenaustauscher werden in der Regel durch Funktionalisieren von vernetzten Styrol-Perlpolymersaten erhalten. So werden zur Herstellung von Kationenaustauschern kovalent gebundene Sulfonsäuregruppen durch Reaktion aromatischer Einheiten des Polymergerüsts mit einem Sulfonierungsmittel, wie z.B. Schwefelsäure erzeugt. Anionenaustauscher enthalten kovalent gebundene Aminogruppen oder Ammoniumgruppen, die beispielsweise durch Chlormethylierung und anschließende Aminierung erzeugt werden können.

In jüngster Zeit haben Ionenaustauscher mit möglichst einheitlicher Teilchengröße - im Folgenden „monodispers“ genannt - zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil bei vielen Anwendungen aufgrund der günstigeren hydrodynamischen Eigenschaften eines Austauscherbettes aus monodispersen Ionenaustauschern wirtschaftliche Vorteile erzielt werden können. Monodisperse Ionenaustauscher können durch Funktionalisieren von monodispersen Perlpolymersaten erhalten werden.

Eine der Möglichkeiten, monodisperse Perlpolymersate herzustellen, besteht im sog. seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses Perlpolymerisat („Saat“) im Monomer gequollen und dieses dann polymerisiert wird. Seed/feed-Verfahren werden beispielsweise in den EP 0 098 130 B1 und EP 0 101 943 B1 beschrieben.

Die EP-A 826 704 offenbart ein Seed/feed-Verfahren, bei welchem mikroverkapseltes vernetztes Perlpolymerisat als Saat eingesetzt wird.

Ein Problem der bekannten Verfahren zur Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern durch seed-feed-Technik besteht in der Bereitstellung von monodis-

persen Saaten. Eine häufig angewendete Methode ist das Fraktionieren von Perlpolymerisaten mit herkömmlicher, d.h. breiter Teilchengrößenverteilung. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass mit steigender Monodispersität die Ausbeute der erwünschten Zielfraktion bei der Siebung stark abnimmt.

5

Durch Verdüsungstechniken lassen sich gezielt monodisperse Perlpolymerisate herstellen. Für Ionenaustauscher geeignete Verdüungsverfahren werden beispielsweise in der EP 0 046 535 B1 und der EP 0 051 210 B2 beschrieben. Ein gemeinsames Kennzeichen dieser Verdüungsverfahren ist ihr sehr hoher technischer Aufwand.

10

Die Verdüungsverfahren führen in der Regel zu Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 500 – 1200 µm. Ionenaustauschern mit kleineren Teilchengrößen sind nicht oder nur mit deutlich erhöhten Aufwand herstellbar.

15

Die EP 0 448 391 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikeln einheitlicher Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50 µm. Bei diesem Verfahren wird ein Emulsionspolymerisat mit Teilchengrößen von vorzugsweise 0,05 bis 0,5 µm als Saat eingesetzt.

20

In der US 6 239 224 B1 wird ein Seed-feed-Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polystyrolperlen mit einer Teilchengröße von mindestens 200 µm beschrieben.

25

Aus der EP 0 288 006 B1 sind vernetzte monodisperse Perlpolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 – 30 µm bekannt. Diese Perlpolymerisate werden durch ein seed-feed-Verfahren erhalten, bei dem vernetzte Saatpartikel verwendet werden.

30

Obwohl zahlreiche Methoden und Verfahren zur Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten bzw. monodispersen Ionenaustauschern vorbeschrieben sind, existiert bisher kein praktikables Verfahren zur gezielten Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 μm welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- 5 a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,
 - 10 b) zu diesem Saatpolymerisat ein aktiviertes styrolhaltiges Monomergemisch als Feed zusetzt, das Monomergemisch in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur polymerisiert, die Schritte Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholt, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis
15 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
 - c) das entstandene Polymerisat durch Funktionalisierung in Ionenaustauscher überführt.
- 20 Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher beträgt 5 bis 500 μm , vorzugsweise 10 bis 400 μm , besonders bevorzugt 20 bis 300 μm . Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung sind übliche Methoden, wie Siebanalyse oder Bildanalyse geeignet. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher wird das Verhältnis
25 aus dem 90 %-Wert (\varnothing (90)) und dem 10 %-Wert (\varnothing (10)) der Volumenverteilung gebildet. Der 90 %-Wert (\varnothing (90)) gibt den Durchmesser an, der von 90 % der Teilchen unterschritten wird. In entsprechender Weise unterschreiten 10 % der Teilchen den Durchmesser des 10 %-Wertes (\varnothing (10)). Monodisperse Teilchengrößenverteilungen im Sinne der Erfindung bedeuten \varnothing (90)/ \varnothing (10) \leq 1,5, vorzugsweise
30 \varnothing (90)/ \varnothing (10) \leq 1,25.

Zur Herstellung des unvernetzten Saatpolymerisats gemäß Verfahrensschritt a) werden monoethylenisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt, wobei keine mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Vernetzer verwendet werden.

- 5 Monoethylenisch ungesättigte Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind: Styrol, Vinyltoluol, alfa-Methylstyrol, Chlorstyrol, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, Etylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Bulylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, oder iso-Bornylmethacrylat. Bevorzugt werden Styrol, Methylacrylat oder Butylacrylat eingesetzt. Gut geeignet sind auch Mischungen unterschiedlicher monoethylenisch ungesättigter Verbindungen.
- 10

- Bei der Herstellung des unvernetzten Saatpolymerisates werden die oben genannten monoethylenisch ungesättigten Verbindung(en) in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittel unter Verwendung eines Initiators polymerisiert.
- 15

- Erfindungsgemäß geeignete nichtwässrige Lösungsmittel sind Dioxan, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid oder Alkohole. Bevorzugt sind Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen verschiedener Alkohole. Die Alkohole können gegebenenfalls auch bis zu 50 Gew.-% Wasser, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% Wasser enthalten. Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen können auch unpolare Lösungsmittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan und Toluol in Anteilen bis zu 50 Gew.-% mitverwendet werden.
- 20
- 25

Das Verhältnis von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen zu Lösungsmittel beträgt 1 : 2 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 15.

Die Herstellung des Saatpolymerisates erfolgt vorzugsweise in Anwesenheit eines im Lösungsmittel gelösten hochmolekularen Dispergiermittels.

Als hochmolekulare Dispergiermittel sind natürliche und synthetische makromolekulare Verbindungen geeignet. Beispiele sind Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylacetat, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, sowie Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid. Erfindungsgemäß ist Polyvinylpyrrolidon bevorzugt. Der Gehalt an hochmolekularem Dispergiermittel beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel.

Zusätzlich zu den Dispergiermittel können auch ionische und nicht ionische Tenside eingesetzt werden. Geeignete Tenside sind z.B. Sulfobernsteinsäure-Natriumsalz, Methyltricaprylammoniumchlorid oder ethoxylierte Nonylphenole. Bevorzugt werden ethoxylierte Nonylphenole mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten. Die Tenside können in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel verwendet werden.

Für die Herstellung des Saatpolymerisates geeignete Initiatoren sind Verbindungen, die bei Temperaturerhöhung freie Radikale bilden. Beispielhaft seien genannt: Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis-(p-chlorbenzoyl)peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, des weiteren Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril). Sofern das Lösungsmittel einen Wasseranteil enthält, ist auch Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat als Initiator geeignet.

Gut geeignet sind auch aliphatische Peroxyester. Beispiele hierfür sind tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxyoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanonat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxy-pivalat, tert.-Amylperoxyoctoat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanonat,

tert.-Amylperoxyneodecanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Dipivaloyl-2,5-dimethylhexan, 2,5-Bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Di-tert.-butylperoxyazelat oder Di-tert.-amylperoxyazelat.

- 5 Die Initiatoren werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 6,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 4,0 Gew.%, bezogen auf die monoethylenisch ungesättigten Verbindung(en), angewendet.

Es können im Lösungsmittel lösliche Inhibitoren verwendet werden. Beispiele für
10 geeignete Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin und Isopropylhydroxylamin. Resorzin wird als Inhibitor bevorzugt. Die Konzentration des Inhi-
15 bitors beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 2 Gew.-%, bezogen auf die monoethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Die Polymerisationstemperatur richtet sich nach der Zerfallstemperatur des Initiators, sowie nach der Siedetemperatur des Lösungsmittels und liegt typischerweise im
20 Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise, 60 bis 120°C. Es ist vorteilhaft, bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels unter ständigem Rühren mit einem Gitterrührer zu polymerisieren. Es werden niedrige Rührgeschwindigkeiten angewendet. Beispielsweise beträgt bei 4 Liter Laborreaktoren die Rührgeschwindigkeit eines Gitterrührers 50 bis 250 U/min, bevorzugt 100 bis 150 (U/min = Umdrehungen pro
25 Minute).

Die Polymerisationszeit beträgt im Allgemeinen mehrere Stunden, z.B. 2 bis 30 Stunden.

30 Die im Verfahrensschritt a) erfindungsgemäß erzeugten Saatpolymerisate sind hoch monodispers und haben Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise 2 bis

15 µm. Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeiten gefunden, dass die Teilchengröße sich unter anderem durch die Auswahl des Lösungsmittels beeinflussen lässt. So liefern höhere Alkohole, wie n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol größere Teilchen als Methanol. Durch einen Anteil von Wasser
5 oder Hexan im Lösungsmittel kann die Teilchengröße zu niedrigeren Werten verschoben werden. Ein Zusatz von Toluol vergrößert die Teilchengröße.

Das Saatpolymerisat kann durch herkömmliche Methoden, wie Sedimentation, Zentrifugation oder Filtration isoliert werden. Zur Abtrennung des Dispergierhilfsmittels wird mit Alkohol und/oder Wasser gewaschen und getrocknet.
10

Im Verfahrensschritt b) wird das Saatpolymerisat mit einem aktivierten styrolhaltigen Monomergemisch als Feed versetzt. Styrolhaltig bedeutet im vorliegendem Zusammenhang, dass das Gemisch 50 bis 99,9, vorzugsweise 80 bis
15 99,9 Gew.-% Styrol enthält. Die übrigen Bestandteile des Gemisches sind Comonomer, Vernetzer und Initiator für die Aktivierung.

Als Comonomere eignen sich mit Styrol copolymerisierbare Verbindungen, wie z.B. Methylmethacrylat, Etylmethacrylat, Ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat
20 oder Acrylnitril.

Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül. Beispielhaft seien genannt Divinylbenzol, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Butandioldivinylether und Octadien. Divinylbenzol ist
25 bevorzugt. Das Divinylbenzol kann in kommerziell verfügbarer Qualität, welche neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthält, eingesetzt werden.

30 Als Initiatoren für den Verfahrensschritt b) kommen die unter Verfahrensschritt a) beschriebenen Radikalbildner in Frage. Die Initiatoren werden im Allgemeinen in

Mengen von 0,1 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch angewendet. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Radikalbildner eingesetzt werden, beispielsweise Mischungen von Initiatoren mit unterschiedlicher Zerfallstemperatur.

5

Das Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat zu Monomergemisch beträgt 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 30.

10

Die Zugabe des Monomergemisches zum Saatpolymerisat, erfolgt im Allgemeinen in der Weise, dass zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats eine wässrige Emulsion des Monomergemisches zugesetzt wird. Gut geeignet sind feinteilige Emulsionen mit mittleren Teilchengrößen von 1 bis 10 µm, die mit Hilfe von Rotor-Stator-Mischern oder Mischstrahldüsen unter Verwendung eines Emulgierhilfsmittels, wie z.B. Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz, hergestellt werden können.

15

20

Die Zugabe des Monomergemisches kann bei Temperaturen unterhalb der Zerfallstemperatur des Initiators erfolgen, beispielsweise bei Raumtemperatur. Es ist vorteilhaft, die das Monomergemisch enthaltende Emulsion unter Rühren innerhalb eines längeren Zeitraums, z.B. innerhalb von 0,25 bis 3 Stunden zuzudosieren. Nach vollständiger Zugabe der Emulsion wird solange nachgerührt, bis das Monomer vollständig in die Saatpartikel eingedrungen ist. Dieses dauert in der Regel 0,5 bis 2 Stunden und kann in einfacher Weise durch lichtmikroskopische Beobachtung einer Probe kontrolliert werden. Die bei der Herstellung der Saatpolymerisat-Suspension und Monomergemisch-Emulsion verwendeten Wassermengen sind in großen Grenzen unkritisch. Im Allgemeinen werden 10 bis 50 %ige Suspensionen bzw. Emulsionen verwendet.

25

30

Das erhaltene Gemisch aus Saatpolymerisat, Monomergemisch und Wasser wird mit mindestens einem Dispergierhilfsmittel versetzt, wobei natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie z.B. Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinyl-

pyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)-acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern geeignet sind. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose. Die Einsatzmenge der Dispergierhilfsmittel beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 1 %, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 %, bezogen auf die Wasserphase.

Die Wasserphase kann darüber hinaus ein Puffersystem enthalten, welches den pH-Wert der Wasserphase auf einen Wert zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4 einstellt. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat-, Acetat-, Citrat- oder Boratsalze.

Es kann vorteilhaft sein, einen in der wässrigen Phase gelösten Inhibitor einzusetzen. Als Inhibitoren kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Erfindungsgemäß wird Resorzin als Inhibitor bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000, vorzugsweise 10 - 500, besonders bevorzugt 20 - 250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

Durch Temperaturerhöhung auf die Zerfallstemperatur des Initiators, im Allgemeinen 60–130°C wird die Polymerisation des in die Saatpartikel eingequollenen Monomergemischs eingeleitet. Die Polymerisation dauert mehrere Stunden, z.B. 3 bis 10 Stunden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zugabe des Monomergemischs über einen längeren Zeitraum von 1 bis 6 Stunden bei einer

Temperatur, bei der mindestens einer der verwendeten Initiatoren aktiv ist. Im Allgemeinen werden bei dieser Verfahrensweise Temperaturen von 60 – 130°C, vorzugsweise 60 – 95°C angewendet.

5 Der Feed-Schritt, d.h. Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, kann ein oder mehrmals, z.B. 2 bis 10 mal wiederholt werden. Damit ist gemeint, dass das in einem vorangegangenen Feed-Schritt erzeugte Produkt als Saatpolymerisat für den nachfolgenden Feed-Schritt verwendet wird. Durch die mehrfache Wiederholung der Feed-Schritte sind letztendlich aus monodispersen Saatpolymerisaten mit Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm monodisperse Polymerisate mit
10 Teilchengrößen von bis zu 500 µm zugänglich. Der Vergrößerungsfaktor ergibt sich dabei aus dem Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat zu Monomergemisch. Dieses beträgt wiederum 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 30.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass der Vernetzergehalt im Monomergemisch wichtig für die hohe Monodispersität der erhaltenen Ionenaustauscher ist. Bei einer mehrmaligen Wiederholung der Feed-Schritte wird nur im letzten Feed-Schritt Vernetzer eingesetzt. Die Vernetzermenge im letzten Feed-Schritt beträgt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf
20 das zugesetzte aktivierte styrolhaltige Monomergemisch.

Nach der Polymerisation kann das gebildete Polymerisat mit den üblichen Methoden z.B. durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach einmaligen
25 oder mehrmaligen Waschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt werden.

Die Umsetzung des Polymerisates aus Verfahrensschritt b) zum Ionenaustauscher gemäß Verfahrensschritt c) kann nach bekannten Verfahren erfolgen. So werden Kationenaustauscher durch Sulfonierung hergestellt. Geeignete Sulfonierungsmittel
30 sind dabei Schwefelsäure, Schwefeltrioxid und Chlorsulfonsäure. Bevorzugt wird Schwefelsäure mit einer Konzentration von 90 -100 %, besonders bevorzugt von 96 –

99 % verwendet. Die Temperatur bei der Sulfonierung liegt im Allgemeinen bei 50 - 200°C, bevorzugt bei 90 - 130°C. Falls gewünscht kann bei der Sulfonierung ein Quellungsmittel, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorethan, Dichlorpropan oder Methylenchlorid angewendet werden.

5

Bei der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch gerührt. Dabei können verschiedene Rührertypen, wie Blatt-, Anker-, Gitter- oder Turbinenrührer eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass ein radialfördernder Doppelturbinenrührer besonders gut geeignet ist.

10

Nach der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch aus Sulfonierungsprodukt und Restsäure auf Raumtemperatur abgekühlt und zunächst mit Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen und dann mit Wasser verdünnt.

15

Falls gewünscht kann der erfindungsgemäß erhaltene Kationenaustauscher in der H-Form zur Reinigung mit entionisiertem Wasser bei Temperaturen von 70 - 145°C, vorzugsweise von 105 - 130°C behandelt werden.

20

Für viele Anwendungen ist es günstig, den Kationenaustauscher von der sauren Form in die Natrium-Form zu überführen. Diese Umladung erfolgt mit Natronlauge einer Konzentration von 10-60 %, vorzugsweise 40-50 %. Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurde festgestellt, dass die Temperatur bei der Umladung wichtig ist. Es hat sich gezeigt, dass bei Umladungstemperaturen von 60 -120°C, vorzugsweise 75 - 100°C keine Defekte an den Ionenaustauscherkugeln auftreten und die Reinheit besonders hoch ist.

25

Anionenaustauscher können beispielsweise durch Amidoalkylierung des Polymerisates aus Verfahrensschritt b) und nachfolgender Hydrolyse erhalten werden. Als Amidoalkylierungsmittel sind N-Hydroxymethylphthalimid und Bis-(phthalimidomethyl)-ether besonders gut geeignet.

30

Bei dieser Umsetzung werden aminomethylierte vernetzte Polystyrol-Perlpoolymerisate erhalten, die schwach basische Anionenaustauscher darstellen.

5 Diese schwach basischen Anionenaustauscher können durch Umsetzung mit Ameisensäure/Formaldehyd nach der Leuckart/Wallach Reaktion in mittelbasische Anionenaustauscher oder durch Quaternierung mit Alkylhalogeniden wie Chlor-
methan oder Ethylchlorid in stark basische Anionenaustauscher umgewandelt werden.

10 Anionenaustauscher können auch durch Haloalkylierung des Polymerisates aus Verfahrensschritt b) und anschließende Aminierung hergestellt werden. Ein bevorzugtes Haloalkylierungsmittel ist Chlormethylmethylether. Aus den haloalkylierten Polymerisaten können durch Umsetzung mit einem sekundären Amin, wie Dimethylamin, schwach basische Anionenaustauscher erhalten werden. In entsprechender Weise
15 liefert die Umsetzung der haloalkylierten Polymerisate mit tertiären Aminen, wie Trimethylamin, Dimethylisopropylamin oder Dimethylaminoethanol stark basische Anionenaustauscher.

20 Aus den erfindungsgemäßen Polymerisaten können auch auf einfache Weise Chelat-harze hergestellt werden. So liefert die Umsetzung eines haloalkylierten Polymerisates mit Iminodiessigsäure Chelatharze vom Iminodiessigsäure-Typ.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ionenaustauscher zeichnen sich durch eine hohe Monodispersität, besonders hohe Stabilität und Reinheit aus.

25 Durch entsprechende Funktionalisierung erhält man die erfindungsgemäßen monodispersen gelförmigen Kationenaustauscher oder monodispersen gelförmigen Anionenaustauscher mit Teilchengrößen von 5 bis 500 μm .

Die Erfindung betrifft deshalb monodisperse gelförmige Anionenaustauscher oder monodisperse gelförmige Kationenaustauscher mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm, erhältlich durch

- 5 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm,
- 10 b) Zusetzen eines aktiven styrolhaltigen Monomergemisches als Feed zu diesem Saatpolymerisat, Einquellen lassen des Monomergemisches in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls einmal oder mehrfach Wiederholen der Schritte der Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, wobei das Monomergemisch bei der letzten
15 Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
- c) Funktionalisierung mittels eines Sulfonierungsmittels entweder zu Kationenaustauschern bzw. durch Amidomethylierung mit nachfolgender Hydrolyse
20 oder durch Chlormethylierung mit nachfolgender Aminierung zu Anionenaustauschern.

Die erfindungsgemäß hergestellten Anionenaustauscher werden eingesetzt

- zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen und
25 deren Dämpfen
- zur Entfernung von Anionen aus Kondensaten
- zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen
30 und deren Dämpfen

- zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und Zuckern, bevorzugt von mono- oder Disacchariden, insbesondere Rohrzucker, Rübenzuckerlösungen, Fructoselösungen, beispielsweise in der Zuckerindustrie, Molkereien, Stärke- und in
5 der Pharmaindustrie,

- zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser.

10 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher eingesetzt werden zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie, insbesondere zur Herstellung von Reinstwasser.

15 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensaten, insbesondere in der Zuckerindustrie, eingesetzt werden.

20 Für die erfindungsgemäß hergestellten Kationenaustauscher gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen. So werden auch sie beispielsweise bei der Trinkwasseraufbereitung, bei der Herstellung von Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochip-Herstellung für die Computerindustrie), zur chromatographischen Trennung von Glucose und Fructose und als Katalysatoren für verschiedene chemische Reaktionen (wie z.B. bei der Bisphenol-A-Herstellung aus Phenol und Aceton) eingesetzt. Für
25 die meisten dieser Anwendungen ist erwünscht, dass die Kationenaustauscher die ihnen zugedachten Aufgaben erfüllen, ohne Verunreinigungen, die von ihrer Herstellung herrühren können oder während des Gebrauchs durch Polymerabbau entstehen, an ihre Umgebung abzugeben. Das Vorhandensein von Verunreinigungen im vom Kationenaustauscher abfließenden Wasser macht sich dadurch bemerkbar, dass
30 die Leitfähigkeit und/oder der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC Gehalt) des Wassers erhöht sind.

Die erfindungsgemäßen Kationenaustauscher sind auch für die Vollentsalzung von Wasser hervorragend geeignet. Auch nach längeren Standzeiten der Entsalzungsanlagen wird keine erhöhte Leitfähigkeit beobachtet. Auch wenn die Struktur-Eigenschaftskorrelation der erfindungsgemäßen Kationenaustauscher nicht in allen Einheiten bekannt ist, ist es wahrscheinlich, dass die günstigen Leachingeigenschaften auf die besondere Netzwerkstruktur zurückzuführen sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb die Verwendung der erfindungsgemäßen Kationenaustauscher

- zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
- zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
- zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken,
- zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man diese in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
- zur Entfärbung und Entsalzung von Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und wässrigen Lösungen von Zuckern.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch

- Verfahren zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate, dadurch gekennzeichnet, das man erfindungsgemäß monodisperse Kationenaustauscher in Kombination mit heterodispersen oder monodispersen, gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
5
- Kombinationen von erfindungsgemäß hergestellten monodispersen Kationenaustauschern mit heterodispersen oder monodispersen, gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate,
10
- Verfahren zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen Kationenaustauscher einsetzt,
15
- Verfahren zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen Kationenaustauscher einsetzt,
20
- Verfahren zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen Kationenaustauscher einsetzt,
25
- Verfahren zur Entfärbung und Entsalzung von Molen, Gelatinedünnbrühen. Fruchtsäften, Fruchmosten und wässrigen Lösungen von Zuckern in der Zucker-, Stärke- oder Pharmaindustrie oder Molkereien, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäß hergestellten monodispersen Kationenaustauscher einsetzt.
30

Untersuchungsmethoden:**Bestimmung der Stabilität von Kationenaustauschern durch Alkalisturz.**

- 5 In 50 ml 45 gew. %-ige Natronlauge werden bei Raumtemperatur 2 ml sulfoniertes Copolymerisat in der H-Form unter Rühren eingetragen. Man lässt die Suspension über Nacht stehen. Anschließend wird eine repräsentative Probenmenge entnommen. Unter dem Mikroskop werden 100 Perlen betrachtet. Ermittelt wird hiervon die Anzahl perfekter, ungeschädigter Perlen.

10

Bestimmung der Menge basischer Aminomethylgruppen in einem aminomethylierten, vernetzten Polystyrol-Perlpolymerisat

15

100 ml des aminomethylierten, vernetzten Perlpolymerisates werden in einem Stampfvolumeter unter Wasser eingerüttelt und anschließend in eine Glassäule überführt. Über das Harz werden in 1 Stunde und 40 Minuten 1000 ml 2 gew. %ige, wässrige Natronlauge filtriert. Dann wird solange vollentsalztes Wasser, über das Harz filtriert bis 100 ml des vom Harz abfließenden Eluates gemischt mit Phenolphthalein bei der Titration mit 0,1 normaler Salzsäure nicht mehr als 0,05 ml verbrauchen.

20

- 50 ml des Harzes werden in einem Glasbecher mit 50 ml vollentsalztem Wasser und 100 ml 1 n Salzsäure gemischt. Die Suspension wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann in eine Säule gespült. Die Flüssigkeit wird abgelassen.
- 25 Weitere 100 ml 1 n Salzsäure werden in 20 Minuten über das Harz filtriert. Anschließend werden 200 ml Methanol über das Harz filtriert. Alle Eluate werden gesammelt und vereinigt und mit 1 n wässriger Natronlauge gegen Methylorange als Indikator titriert.

Die Menge an Aminomethylgruppen in 1 Liter des aminomethyliertem vernetzten Polystyrol Perlpolymerisates wird durch folgende Formel berechnet:

$$(200 - V) \times 20 = \text{mol Aminomethylgruppen pro Liter Harz}$$

5 Bestimmung des Substitutionsgrades der aromatischen Kerne im vernetzten Polystyrol Perlpolymerisat durch Aminomethylgruppen

Die Menge an Aminomethylgruppen in der gesamten Harzmenge wird nach obiger Methode bestimmt.

10

Die molare Menge an aromatischen Kernen in der Perlpolymerisatmenge wird berechnet durch Division der Perlpolymerisatmenge durch das Molekulargewicht.

15

180 g Perlpolymerisat werden eingesetzt zur Herstellung von 568 ml aminomethyliertem vernetzten Polystyrol-Perlpolymerisat mit 1,38 mol Aminomethylgruppen .

568 ml aminomethyliertes vernetztes Polystyrol-Perlpolymerisat enthalten 1,69 mol an aromatischen Kernen. Jeder aromatische Kern enthält dann $1,38 / 1,69 = 0,82$ mol Aminomethylgruppen.

20

Der Substitutionsgrad der aromatischen Kerne im vernetzten Polystyrol-Perlpolymerisat beträgt dann 0,82.

Anzahl perfekter Perlen nach Herstellung

25

100 Perlen werden unter dem Mikroskop betrachtet. Ermittelt wird die Anzahl der Perlen, die Risse tragen oder Absplitterungen zeigen. Die Anzahl perfekter Perlen ergibt sich aus der Differenz der Anzahl beschädigter Perlen zu 100.

Bestimmung der Stabilität des Harzes nach dem Walztest

Das zu prüfende Perlpolymerisat wird in gleichmäßiger Schichtdicke zwischen zwei Kunststofftüchern verteilt. Die Tücher werden auf eine feste, waagrecht angebrachte Unterlage gelegt und in einer Walzapparatur 20 Arbeitstakten unterworfen. Ein Arbeitstakt besteht aus einer vor und zurück durchgeführten Walzung. Nach dem Walzen werden an repräsentativen Mustern von jeweils 100 Perlen durch Auszählen unter dem Mikroskop die Anzahl der unversehrten Perlen ermittelt.

10 Quellungsstabilitätstest

In eine Säule werden 25 ml Anionenaustauscher in der Chloridform eingefüllt. Nacheinander werden 4 gew.-%ige wässrige Natronlauge, vollentsalztes Wasser, 6 gew.-%ige Salzsäure und nochmals vollentsalztes Wasser in die Säule gegeben, wobei die Natronlauge und die Salzsäure von oben durch das Harz fließen und das vollentsalzte Wasser von unten durch das Harz gepumpt wird. Die Behandlung erfolgt zeitgetaktet über ein Steuergerät. Ein Arbeitszyklus dauert 1h. Es werden 20 Arbeitszyklen durchgeführt. Nach Ende der Arbeitszyklen werden von dem Harzmuster 100 Perlen ausgezählt. Ermittelt wird die Anzahl der perfekten Perlen, die nicht durch Risse oder Absplitterungen geschädigt sind.

Bestimmung der Menge schwach- und stark basischer Gruppen in Anionenaustauschern

25 100 ml Anionenaustauscher werden in einer Glassäule in 1 Stunde und 40 Minuten mit 1 000 ml 2 gew.-%iger Natronlauge beaufschlagt. Anschließend wird das Harz mit vollentsalztem Wasser zur Entfernung des Überschusses an Natronlauge gewaschen.

Bestimmung der NaCl-Zahl

5 50 ml des in der freien Basenform und neutral gewaschenen Austauschers werden in eine Säule gegeben und mit 950 ml 2,5 gew.-%iger wässriger Natriumchloridlösung beaufschlagt. Der Ablauf wird aufgefangen, mit vollentsalztem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und hiervon werden 50 ml mit 0,1 n (= 0,1 normaler Salzsäure) Salzsäure titriert. Das Harz wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

10 Verbrauchte ml 0,1 n Salzsäure $\times 4 / 100 = \text{NaCl-Zahl in mol/Liter Harz.}$

Bestimmung der NaNO₃-Zahl

15 Dann werden 950 ml 2,5 gew.-%ige Natriumnitratlösung überfiltriert. Der Ablauf wird mit vollentsalztem Wasser auf 1 000 ml aufgefüllt. Hiervon wird ein aliquoter Teil - 10 ml - abgenommen und auf seinen Chloridgehalt durch Titration mit Quecksilbernitratlösung analysiert.

Verbrauchte ml Hg (NO₃)-Lösung $\times \text{Faktor} / 17,75 = \text{NaNO}_3\text{-Zahl in mol/Liter Harz.}$

20 Bestimmung der HCl-Zahl

25 Das Harz wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen und in ein Becherglas gespült. Es wird mit 100 ml 1 n Salzsäure versetzt und 30 Minuten lang stehen gelassen. Die gesamte Suspension wird in eine Glassäule gespült. Weitere 100 ml Salzsäure werden über das Harz filtriert. Das Harz wird mit Methanol gewaschen. Der Ablauf wird mit vollentsalztem Wasser auf 1 000 ml aufgefüllt. Hiervon werden 50 ml mit 1 n Natronlauge titriert.

(20 - verbrauchte ml 1 n Natronlauge) / 5 = HCl-Zahl in mol / Liter Harz.

Die Menge stark basischer Gruppen ist gleich der Summe aus NaNO_3 -Zahl und HCl -Zahl.

Die Menge schwach basischer Gruppen ist gleich der HCl -Zahl.

5

Bestimmung der Menge chelatisierender Gruppen im Chelatharz - Bestimmung der Totalkapazität

10

100 ml zu untersuchendes Chelatharz werden in eine Glassäule gefüllt und mit 3 gew. %iger Salzsäure in 1,5 Stunden eluiert. Dann wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis der Ablauf neutral ist.

15

50 ml zu untersuchendes Chelatharz werden in eine Glassäule gefüllt und mit 0,1 normaler Natronlauge beaufschlagt. Den Ablauf fängt man in einem 250 ml Glas-
kolben auf und titriert die gesamte Menge gegen Methylorange mit 1 normaler Salzsäure.

20

Es wird solange 1 normale Natronlauge beaufschlagt, bis 250 ml Ablauf einen Verbrauch von 24,5 bis 25 ml an 1 normaler Salzsäure haben. Nach beendeter Prüfung bestimmt man das Volumen des Austauschers in der Na-Form.

Totalkapazität (TK) = $8 X \cdot 25 - \sum V$) - 3 in mol / Liter Austauscher

X = Zahl der Ablaufraktion

25

$\sum V$ = Gesamtverbrauch in ml an 1 normaler Salzsäure bei der Titration der Abläufe.

Beispiele

Beispiel 1

5 a) Herstellung eines Saatchpolymerisates

In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, werden 2325 g n-Butanol, 75 g Toluol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K30) 20 min gerührt, wobei man eine homogene Lösung erhält. Es werden dann unter
10 weiterem Rühren mit 150 rpm (Umdrehungen pro Minute) 300 g Styrol, 3,75 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 4,5 g Resorzin zugesetzt und auf 80°C erhitzt. In das Gemisch wird eine auf 40°C temperierte Lösung aus 3 g Azo-
diisobuttersäure und 117 g n-Butanol auf einmal zugegeben und das Gemisch 20 h bei 80°C gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abge-
15 kühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert, zweimal mit Methanol und zweimal mit Wasser gewaschen. Man erhält auf diese Weise 950 g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-%. Die Teilchen-
größe beträgt 4,5 µm, Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,08.

20 b1) erster Feedschritt

In einem Kunststoffbehälter wird aus 300 g Styrol, 9,24 g 75gew.-%iges Dibenzoyl-
peroxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g
Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-
25 α,α',α''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox1330) mit einem Ultra-
turax (3 min, rate 13500,) eine feinteilige Emulsion-I erzeugt.

In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wird eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2300 g entionisiertem
30 Wasser und 200 g wässrige Dispersion aus a) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren die feinteilige Emulsion-I innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Ge-

schwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wird dann 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur belassen und dann 9 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert und zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhält auf diese Weise 1500 g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-%. Die Teilchengröße beträgt 8,8 µm, Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,10.

b2) zweiter Feedschritt

In einem Kunststoffbehälter wird aus 288g Styrol, 12 g 80 Gew.-%-iges Divinylbenzol, 9,24 g Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, α',α''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox1330) mit einem Ultraturax (3 min, rate 13500,) eine feinteilige Emulsion erzeugt.

c)

In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wird eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2300 g entionisiertem Wasser und 200 g wässrige Dispersion aus b1) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren die feinteilige Emulsion aus b2) innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wird dann 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur belassen und dann 9 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert und dreimal mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält auf diese Weise 312 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 16 µm. Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,15.

d) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 900 ml 97,32 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 200 g trockenes Copolymerisat aus c) unter Rühren eingetragen. Anschließend wird weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glas-
 säule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1090 ml Kationenaustauscher in der H-Form. Die Teilchengröße beträgt 22 µm, Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,15.

Stabilitätstest / Alkalisturz. Anzahl perfekter Kugeln	100/100
---	---------

Beispiel 2

a) Herstellung eines Saatpolymerisates

Entsprechend Beispiel 1 a) wird ein monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 4,5 µm hergestellt.

b1) erster Feedschritt

In einem Kunststoffbehälter wird aus 300 g Styrol, 9,24 g 75 gew.-%iges Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl- α,α',α'' -(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox1330) mit einem Ultraturax (3 min, rate 13500,) eine feinteilige Emulsion-I erzeugt.

In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wird eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2300 g entionisiertem Wasser und 200g wässrige Dispersion aus a) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wird

unter Rühren die feinteilige Emulsion-I innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wird dann 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur belassen und dann 9 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene
5 Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert und zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhält auf diese Weise 1500 g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-%. Die Teilchengröße beträgt 8,5 µm, Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,10.

10 b2) zweiter Feedschritt

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-I und 200 g der wässrigen Dispersion aus b1) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des ersten Feed-Schritts ein zweiter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen
15 und getrocknet. Man erhält 308 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 15,5 µm. Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,15.

b3) dritter Feedschritt

20 Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-I und 40 g Perlpolymerisat aus b2) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des zweiten Feed-Schritts ein dritter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und getrocknet. Man erhält 315 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 26 µm. Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,15.

25

b4) vierter Feedschritt

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-I und 40 g Perlpolymerisat aus b3) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des dritten Feed-Schritts ein vierter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und ge-
30

trocknet. Man erhält 318 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 49 μm . $\emptyset (90)/\emptyset (10)$ beträgt 1,18.

b5) fünfter Feedschritt

5

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-II aus 270 g Styrol, 30 g 80 gew.-%iges Divinylbenzol, 9,24 g Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, α' , α'' -(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-
 10 kresol (Inhibitor Irganox1330) sowie 40 g Perlpolymerisat aus b4) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des vierten Feed-Schritts ein fünfter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und getrocknet. Man erhält 325 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 99 μm . $\emptyset (90)/\emptyset (10)$ beträgt 1,2.

15

e) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 900 ml 98 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter Rühren werden innerhalb von 15 min 200 g
 20 trockenes Copolymerisat aus b5) zudosiert. Anschließend wird in 3 h auf 120°C erhitzt und weitere 4 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 80 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule
 25 filtriert. Man erhält 950 ml Kationenaustauscher in der H-Form. Die Teilchengröße beträgt 150 μm , $\emptyset (90)/\emptyset (10)$ beträgt 1,15.

Stabilitätstest / Alkalisturz. Anzahl perfekter Kugeln	99/100
---	--------

Beispiel 3**Herstellung eines schwach basischen und stark basischen Anionenaustauschers****Apparatur:**

- 5 Vierhalskolben, Wasserauskreiser, Thermometer, Tropftrichter, pH-Elektrode,
pH-Wert gesteuerte Pumpe, Kühler

3a) N-Methylolphthalimid

- 10 Bei Raumtemperatur werden 853,6 g 1,2 Dichlorethan, 279,2 g Phthalimid und
201,1 g Formalin (28,9 gew. %ig an Formaldehyd) vorgelegt. Das Gemisch wird auf
Rückflusstemperatur aufgeheizt. Bei Erreichen dieser Temperatur wird mit einer
pH-Wert gesteuerten Pumpe mittels 50 gew. %iger Natronlauge der pH-Wert auf
5,5 - 6 eingestellt. 30 Minuten nachdem eine trübe Lösung entstanden ist, wird eine
15 Probe gezogen und dünnschichtchromatographisch die Zusammensetzung analysiert.

N-Methylolphthalimid: 95,0 %

Phthalimid: 3 %

Phthalsäure: 2 %

20

3b) Bis(phthalimidomethyl)ether

- Nachdem das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser vollständig ausgekreist
worden ist, werden 20,5 g Schwefelsäure Monohydrat dosiert. Nach beendeter Dosie-
25 rung liegt eine klare Lösung vor. Das bei der nun folgenden Umsetzung sich bildende
Wasser wird ausgekreist. Danach wird eine Probe gezogen und dünnschichtchroma-
tographisch die Zusammensetzung analysiert.

N-Methylolphthalimid: 2,6 %

30

Phthalimid: 5,5 %

Phthalsäure: 1,6 %

Bis(phthalimidomethyl)ether: 90,3 %

3c) N-Acetoxymethylphthalimid

Die erhaltene Suspension an Bis(phthalimidomethyl)ether wird auf 60°C temperiert.
Anschließend werden 96,9 g Essigsäureanhydrid innerhalb von 5 Minuten dosiert.
Nach beendeter Dosierung liegt eine klare Lösung vor. Es wird 15 Minuten bei 60°C
gerührt, dann auf 80°C erhitzt, 10 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Danach
wird eine Probe gezogen und dünnschichtchromatographisch die Zusammensetzung
analysiert.

10

N-Methylolphthalimid: 2 %

Phthalimid: 4,5 %

Phthalsäure: 2 %

Bis(phthalimidomethyl)ether: 0,2 %

15

N-Acetoxymethylphthalimid: 91,3 %

3d) Kondensation des N-Acetoxymethylphthalimid mit Perlpolymerisat

Die erhaltene Lösung von N-Acetoxymethylphthalimid wird auf 45 - 50°C abgekühlt.
Dann werden in 30 Minuten 180 g Perlpolymerisat aus Beispiel 2b5 dosiert. Es wird
30 Minuten bei 45 - 50°C gerührt. Dann werden innerhalb einer Stunde 71,9 g
Schwefelsäure Monohydrat dosiert. Es wird in 45 Minuten auf 80°C erhitzt und
7 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Perlpoly-
merisat in eine Glasfrittennutsche überführt. Die Kondensationsbrühe wird abge-
saugt. Das Perlpolymerisat wird mehrmals mit Methanol gewaschen. Anschließend
wird das Perlpolymerisat in 1820 ml 20 gew. %ige wässrige Natriumchloridlösung
eingetragen. Die Suspension wird auf Rückflusstemperatur erhitzt und restliches 1,2-
Dichlorethan sowie Methanol wird abdestilliert. Das erhaltene Perlpolymerisat wird
nach dem Abkühlen mit Wasser gewaschen.

30

Harzausbeute: 650 ml

3e) Behandlung des phthalimidomethylierten Perlpolymerisates mit Ammoniaklösung

650 ml phthalimidomethyliertes Perlpolymerisat und 592 g Ammoniaklösung werden bei Raumtemperatur im Kolben vorgelegt, auf 90°C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt.

Nach dem Abkühlen wird das Harz mit Wasser gewaschen.

Harzausbeute: 635 ml

10 Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 76,1 Gew. %

Wasserstoff: 5,1 Gew. %

Stickstoff: 5,0 Gew. %

Sauerstoff: 13,8 Gew. %

15

3 f) Umsetzung des phthalimidomethylierten Perlpolymerisates mit Natronlauge zur aminomethylierten Perlpolymerisat-Herstellung des schwach basischen Anionenaustauschers

20 610 ml Harz aus 3e) und 281 g 50 gew. %ige Natronlauge werden bei Raumtemperatur im Autoklav vorgelegt und innerhalb von 2 Stunden unter Rühren auf 180°C erhitzt. Bei 180°C wird 6 Stunden lang gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Harz mit Wasser gewaschen.

25 Harzausbeute: 550 ml

Kohlenstoff: 81,7 Gew. %

Wasserstoff: 8,1 Gew. %

Stickstoff: 7,7 Gew. %

30 Sauerstoff: 2,5 Gew. %

HCl-Zahl: 2,43 mol/l

Substitution: 0,82

Stabilität:

5 Originalzustand: 99 % ganze Perlen

Nach Walztest: 97 % ganze Perlen

Nach Quellungsstabilität: 98 % ganze Perlen

10 3g) Umsetzung (Quaternierung) des aminomethylierten Perlpolymerisates mit
Chlormethan zum stark basischen Anionenaustauscher

15 320 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat, 538 ml vollentsalztes Wasser und 179,7
g 50 gew. %ige Natronlauge werden bei Raumtemperatur in einem Autoklav vor-
gelegt. Dann werden 144 g Chlormethan in den Autoklav dosiert. Der Ansatz wird
auf 40°C aufgeheizt und 16 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Die Rühr-
geschwindigkeit beträgt 400 Upm.

20 Nach dem Abkühlen wird das Harz auf einem Sieb neutral gewaschen und in eine
Glassäule überführt. Von oben werden 2000 ml 3 gew.%ige wässrige Salzsäure über-
filtriert.

Harzausbeute: 530 ml

HCl-Zahl: 0,08 mol / l

25 NaCl-Zahl: 1,35 mol / l

NaNO₃-Zahl: 0,96 mol/l

Stabilität:

Originalzustand: 99 % ganze Perlen

30 Nach Walztest: 98 % ganze Perlen

Nach Quellungsstabilität: 98 % ganze Perlen

Beispiel 4**Herstellung eines Chelatharzes mit Iminodiessigsäuregruppen**

5

500 ml eines schwach basischen Anionenaustauschers hergestellt nach Beispiel 3 f) werden in 800 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. 339,8 g Natriummonochloracetat werden in 30 Minuten in die Suspension dosiert. Die Mischung wird für weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der pH-Wert der Suspension mit 20 gew. %iger Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden wird die Suspension dann auf 80°C erhitzt. Dann wird weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der pH-Wert wird während dieser Zeit durch Dosierung von 20 gew. %iger Natronlauge bei 10 gehalten.

10

15

Nach dem Abkühlen wird das Harz abfiltriert und mit vollentsalztem Wasser chloridfrei gewaschen.

Harzausbeute: 928 ml

20

Totalkapazität des Harzes: 2,53 mol/ l

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 μm , welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man
- 5
- a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat (mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm) durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,
- 10
- b) zu diesem Saatpolymerisat ein aktiviertes styrolhaltiges Monomergemisch als Feed zusetzt, das Monomergemisch in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur polymerisiert, die Schritte Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholt, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
- 15
- c) das entstandene Polymerisat durch Funktionalisierung in Ionenaustauscher überführt.
- 20
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Sulfonierung im Verfahrensschritt c) Kationenaustauscher hergestellt werden.
- 25
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Amidomethylierung mit anschließender Hydrolyse im Verfahrensschritt c) Anionenaustauscher hergestellt werden.
- 30
4. Monodisperse gelförmige Ionenaustauscher mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 μm erhältlich durch.

- 5 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,
- 10 b) Zusetzen eines aktiven styrolhaltigen Monomergemisches als Feed zu diesem Saatpolymerisat, Einquellen lassen des Monomergemisches in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholen der Schritte der Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
- 15 c) Funktionalisierung mittels eines Sulfonierungsmittels entweder zu Kationenaustauschern bzw. durch Amidomethylierung mit anschließender Hydrolyse zu Anionenaustauschern oder Chlormethylierung mit nachfolgender Aminierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/36 C08F8/30 C08F8/32 B01J39/20 B01J41/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 100 61 544 A (BAYER AG) 13 June 2002 (2002-06-13) column 2, line 34 - line 39 column 5, line 64; claim 1 ---	1, 2, 4
Y	WO 02 062472 A (BAYER AG) 15 August 2002 (2002-08-15) page 4, line 21 - line 22; claim 1 page 6, line 9 page 8, line 15 - line 18 ---	1, 2, 4
A	EP 1 078 688 A (BAYER AG) 28 February 2001 (2001-02-28) claim 1 ---	3, 4
A	EP 1 000 660 A (BAYER AG) 17 May 2000 (2000-05-17) claim 1 -----	4
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">10 December 2003</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">19/12/2003</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Hilgenga, K</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08600

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10061544	A	13-06-2002	DE 10061544 A1	13-06-2002
WO 02062472	A	15-08-2002	DE 10105103 A1	08-08-2002
			WO 02062472 A1	15-08-2002
			EP 1368120 A1	10-12-2003
			US 2002153323 A1	24-10-2002
EP 1078688	A	28-02-2001	DE 19954393 A1	01-03-2001
			CA 2316667 A1	27-02-2001
			CN 1286143 A ,B	07-03-2001
			EP 1078688 A2	28-02-2001
			JP 2001098019 A	10-04-2001
EP 1000660	A	17-05-2000	DE 19852666 A1	18-05-2000
			EA 1922 B1	22-10-2001
			EP 1000660 A1	17-05-2000
			HU 9904256 A2	28-10-2000
			JP 2000140653 A	23-05-2000
			KR 2000047636 A	25-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08600

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F8/36 C08F8/30 C08F8/32 B01J39/20 B01J41/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 100 61 544 A (BAYER AG) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 39 Spalte 5, Zeile 64; Anspruch 1	1,2,4
Y	WO 02 062472 A (BAYER AG) 15. August 2002 (2002-08-15) Seite 4, Zeile 21 - Zeile 22; Anspruch 1 Seite 6, Zeile 9 Seite 8, Zeile 15 - Zeile 18	1,2,4
A	EP 1 078 688 A (BAYER AG) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Anspruch 1	3,4
A	EP 1 000 660 A (BAYER AG) 17. Mai 2000 (2000-05-17) Anspruch 1	4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08600

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10061544	A	13-06-2002	DE 10061544 A1	13-06-2002
WO 02062472	A	15-08-2002	DE 10105103 A1	08-08-2002
			WO 02062472 A1	15-08-2002
			EP 1368120 A1	10-12-2003
			US 2002153323 A1	24-10-2002
EP 1078688	A	28-02-2001	DE 19954393 A1	01-03-2001
			CA 2316667 A1	27-02-2001
			CN 1286143 A ,B	07-03-2001
			EP 1078688 A2	28-02-2001
			JP 2001098019 A	10-04-2001
EP 1000660	A	17-05-2000	DE 19852666 A1	18-05-2000
			EA 1922 B1	22-10-2001
			EP 1000660 A1	17-05-2000
			HU 9904256 A2	28-10-2000
			JP 2000140653 A	23-05-2000
			KR 2000047636 A	25-07-2000